

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, XXII<sup>[1]</sup>**Nucleophile Acylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde durch umgepolte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde**Siegfried Hünig\*, Matthias Schäfer<sup>[2]</sup> und Walter Schweißberg<sup>[3]</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 5. Juni 1992

**Key Words:** Umpolung / Nucleophilic acylation / Regioselectivity**Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, XXII<sup>[1]</sup>. – Nucleophilic Acylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes by Umpolung of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes**

Ambident anions **1a<sub>A</sub>** → **1d<sub>A</sub>**, obtained from **1a–d** by LDA, are treated with  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes **2a–c**. In all cases the kinetically controlled 1,2/α adducts **3** are formed which in contrast to 1,2/α adducts with  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones do not rearrange to the thermodynamically stable 1,4/α- or 1,4/γ

products **4a** and **6**. Adducts **4** are smoothly formed if imines of **2** are applied. A thermal oxy-Cope rearrangement transforms adducts **3** into **6**. Substantial proportions of 1,2/γ adducts **5** are produced from **1A** and **2** in the presence of magnesium bromide.

In der vorangehenden Mitteilung<sup>[1]</sup> haben wir in einer systematischen Studie die Reaktionen zwischen den durch Deprotonierung umgepolter  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde erzeugten ambidenten Nucleophilen **A** und den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen **B** als ambidenten Elektrophilen beschrieben. Dabei sind in Abhängigkeit von Substitutionsmuster der Reaktionspartner sowie den Bedingungen alle vier regiosomeren Produkte **C–F** zu fassen.

Um dieses Ergebnis erzielen zu können, war der Einsatz der sehr solvolyse- und wanderungsträgen *tert*-Butyltrimethylsilyl-Gruppe in **A** wichtig, da die üblicherweise verwendete Trimethylsilyl-Gruppe in den primären Addukten Folgereaktionen auslösen kann, die das durch kinetische bzw. thermodynamische Reaktionskontrolle geprägte Adduktsspektrum verfälschen können<sup>[1]</sup>. Für bestimmte präparative Zwecke bietet allerdings die leicht wandernde Trimethylsilyl-Gruppe Vorteile<sup>[4–12]</sup>.

Nunmehr berichten wir, mit welcher Regioselektivität die Reaktion der gleichen aus **1a–d** durch Deprotonierung er-

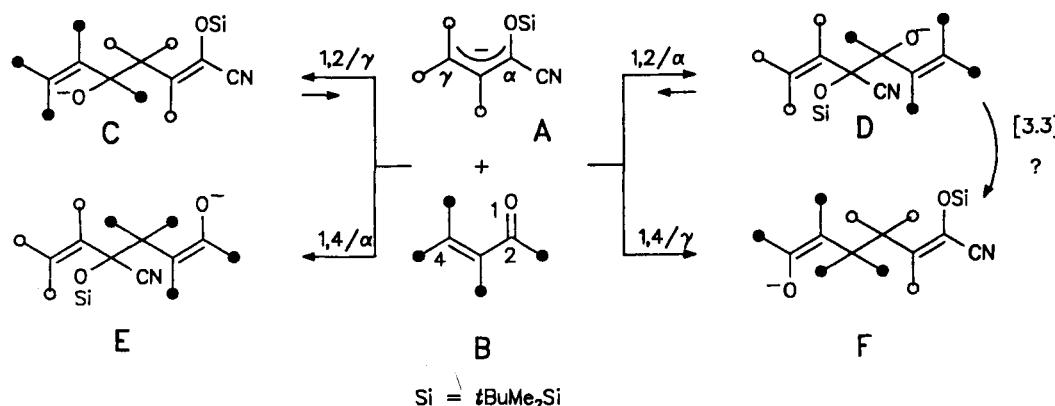
zeugten ambidenten Nucleophile **1a–d<sub>A</sub>** mit den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden **2a–c** verläuft.

Die im Vergleich zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen stark bevorzugte 1,2-Addition von Nucleophilen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde<sup>[13–16]</sup> lässt bei der Reaktion **1 + 2** vorwiegend 1,2/α-Addukte **3** (vgl. Typ **D**) und eventuell 1,2/γ-Addukte **4** (vgl. Typ **C**) erwarten. Tatsächlich lassen sich 1,4/α-Addukte **5** (vgl. Typ **E**) nur durch vorübergehende Veränderung der Aldehyd-Gruppe von **3** gewinnen. Auch die 1,4/γ-Addukte **6** (vgl. Typ **F**) sind nicht in der Reaktionsmischung nachzuweisen, werden jedoch erwartungsgemäß<sup>[1]</sup> durch thermische Oxy-Cope-Umlagerung aus den isolierten 1,2/α-Addukten **3** erhalten.

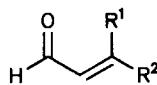
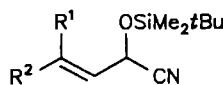
**Reaktion der allylischen Anionen **1A** mit den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden **2****

Wie im Falle der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone gezeigt, werden mit den aus **1** und LDA erzeugten Anionen **1A** die kinetisch kontrollierten 1,2/α-Addukte **D** bevorzugt in dem ge-

Schema 1

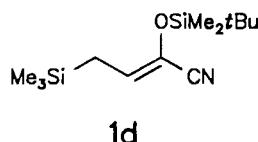


### Schema 2



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>1a</b>	H	H
<b>1b</b>	H	Me
<b>1c</b>	M <sub>e</sub>	Me

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
2a	H	Me
2b	Me	Me
2c	H	Ph



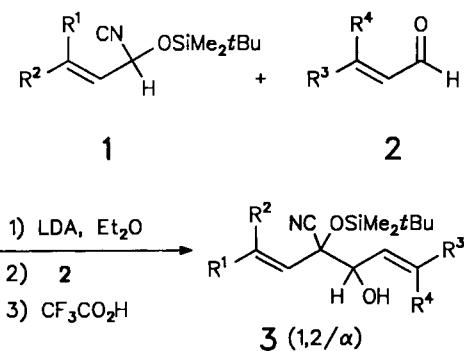
Die aus  $\text{La-d}$  erzeugten  
ambidenten Anionen sind  
mit  $\text{La-d}_\pm$  bezeichnet

genüber THF weniger polaren Diethylether gebildet<sup>[1]</sup>. Hierbei muß die Reaktionstemperatur bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gehalten werden, da beim Erwärmen auf  $0^{\circ}\text{C}$  in den meisten Fällen Umlagerung zum thermodynamisch stabileren 1,4/ $\alpha$ -Adukt E auftritt<sup>[1]</sup>.

Dementsprechend führt auch die Umsetzung von **1<sub>A</sub>** mit **2**, wie Tab. 1 zeigt, in Ether glatt zu den 1,2/α-Addukten **3**. Im Falle von **1b<sub>A</sub>** + **2a** wurde die Reaktionsmischung von der Aufarbeitung bis –20°C erwärmt. Selbst dann trat keine Umlagerung des 1,2/α-Adduktes **3ba<sub>A</sub>** zum 1,4/α-Addukt **4ba** auf. Das isolierte Produkt enthielt jedoch ca. 24% **7ba**, welches durch die oft beobachtete<sup>[5–12]</sup> 1,4-O-O-Silylierung unter Cyanid-Abspaltung aus **3ba** entstanden ist.

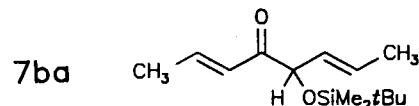
Allerdings können wir nicht entscheiden, ob das Umlagerungsprodukt **7ba** bereits bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in der Reaktions-

Tab. 1. Reaktion von aus **1** erzeugten Allyl-Anionen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden **2** bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu den 1,2/ $\alpha$ -Addukten **3**



<b>1</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>2</b>	<b>R<sup>3</sup></b>	<b>R<sup>4</sup></b>	<b>Ausb. 3</b>	<b>%</b>	<b>Diastereom.- verhältnis</b>
<b>a</b>	H	H	<b>b</b>	Me	Me	<b>ab</b>	82	60: 40 <sup>[a]</sup>
<b>a</b>	H	H	<b>c</b>	H	Ph	<b>ac</b>	71	50: 50 <sup>[a]</sup>
<b>b</b>	H	Me	<b>a</b>	H	Me	<b>ba</b>	92 <sup>[b]</sup>	—
<b>c</b>	Me	Me	<b>c</b>	H	Ph	<b>cc</b>	72	50: 50 <sup>[c]</sup>
<b>d</b>	SiMe <sub>3</sub>	H	<b>c</b>	H	Ph	<b>dc</b>	64	70: 30 <sup>[c]</sup>

<sup>[a]</sup> Rohproduktverhältnis. — <sup>[b]</sup> Andere Aufarbeitung, s. Text. —  
<sup>[c]</sup> Nach Reinigung.

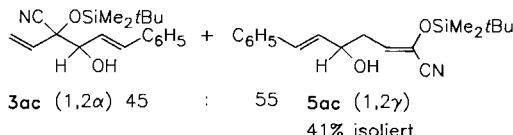
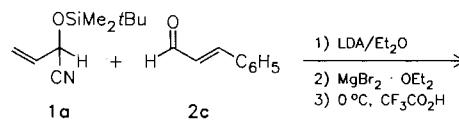


lösung entstanden ist oder im Laufe der nur dort noch benutzten Aufarbeitung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, bei der zunächst ein pH-Wert von 10–11 erreicht wird. Diese Unsicherheit entfällt durch Beenden der Reaktion mit Trifluoressigsäure<sup>[1]</sup>.

Destilliert man die Mischung von **3ba** und **7ba** im Vakuum, so wird Blausäure abgespalten, und es resultiert nur noch **7ba** mit 92% Ausbeute.

Wie von der Reaktion mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen herzu erwarten<sup>[1]</sup>, addiert sich auch **1d<sub>A</sub>**, das allylische Anion mit der elektrophilen SiMe<sub>3</sub>-Gruppe in  $\gamma$ -Stellung, nur in 1,2-Position an Zimtaldehyd (**2c**) zu **3dc** (1,2/ $\alpha$ ).

Bei der systematischen Untersuchung der Addition der Anionen **1a–c** an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone zeigte sich, daß 1,2/ $\gamma$ -Addukte nur in Gegenwart von Magnesiumbromid auftreten<sup>[1]</sup>. Ein entsprechender Versuch mit **1a<sub>A</sub>** und Zimtaldehyd (**2c**) zeigte tatsächlich, daß auch hier neben **3ac** zu gleichen Teilen das 1,2/ $\gamma$ -Addukt **5ac** entsteht, das sich nach chromatographischer Trennung in 41 proz. Ausbeute gewinnen ließ.

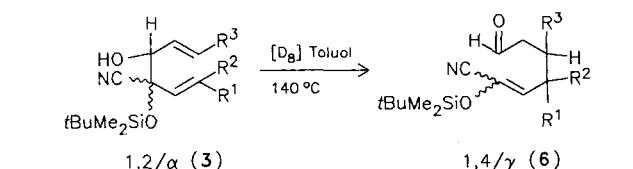


### Oxy-Cope-Umlagerung der 1,2/ $\alpha$ -Addukte 3 in die 1,4/ $\gamma$ -Addukte 6

Verfolgt man die Umlagerung von **3ac**, **3cc** und **3dc** in  $[D_8]\text{Toluol}$  bei  $140^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, so beobachtet man eine [3.3]-Umlagerung zu den 1,4- $\gamma$ -Produkten **6ac**, **6cc** und **6dc**, die damit bequem zugänglich werden (Tab. 2).

Allerdings verläuft die Umlagerung wesentlich langsamer als die der  $1,2/\alpha$ -Addukte vom Typ **D** aus **1** und den entsprechenden Methylketonen. Diese beschleunigende Wirkung einer 3-Methylgruppe an einem 1,5-Hexadien ist auch von anderen Beispielen bekannt<sup>[17]</sup>. Die langsame Umlagerung **3** → **6** nach Tab. 2 macht auch verständlich, daß die anionische Oxy-Cope-Umlagerung **3A** → **6A** im Reaktionsmedium nicht beobachtet wird, trotz der bekannten starken Beschleunigung durch die negative Ladung<sup>[18]</sup>. Das Addukt **3dc** liefert ebenso wie das mit Benzalaceton erzeugte<sup>[1]</sup> das Umlagerungsprodukt **6dc** nur als eines der beiden möglichen Diastereomerenpaare, also nur ein *E/Z*-Gemisch. Damit werden auch bei dieser elektrocyclischen Reaktion von den möglichen Übergangszuständen zwei verschiedene Sesselformen<sup>[1]</sup> bevorzugt.

Tab. 2. [3.3]-Sigmatrope Umlagerung der 1,2/α-Additionsprodukte 3 zu den 1,4/γ-Additionsprodukten 6 in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 140 °C



3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	min	6	Ausb. %	E/Z-Verhältnis <sup>[a]</sup>
ac	H	H	Ph	30	ac	65 <sup>[b]</sup>	45:55
cc	Me	Me	Ph	210	cc	67 <sup>[b]</sup>	34:66
dc	SiMe <sub>3</sub>	H	Ph	210	dc	65 <sup>[b,c]</sup>	34:66

<sup>[a]</sup> Nach Reinigung. — <sup>[b]</sup> Dem Reaktionsgemisch wird vor dem Erwärmen eine Spatelspitze Hydrochinon zugesetzt. — <sup>[c]</sup> Nach Radialchromatographie werden zusätzlich 55.0 mg (20%) 1d zurückgewonnen, von den beiden möglichen Diastereomeren 6dc wird nur eines isoliert.

Auffällig ist die deutlich niedrige Ausbeute an 6 (ca. 65%) im Vergleich zu der aus den Methylketon-Addukten vom Typ D (vgl. Lit.<sup>[11]</sup>) erzielten von ca. 85%. Da bei der Umlagerung von 3dc neben 65% 6dc noch 20% 1d isoliert werden, ist bei den vorliegenden Addukten eine stärker konkurrierende Retro-En-Reaktion<sup>[11]</sup> anzunehmen.

#### Reaktion der Allyl-Anionen 1<sub>A</sub> mit Iminen α,β-ungesättigter Aldehyde zu 1,4/γ-Addukten

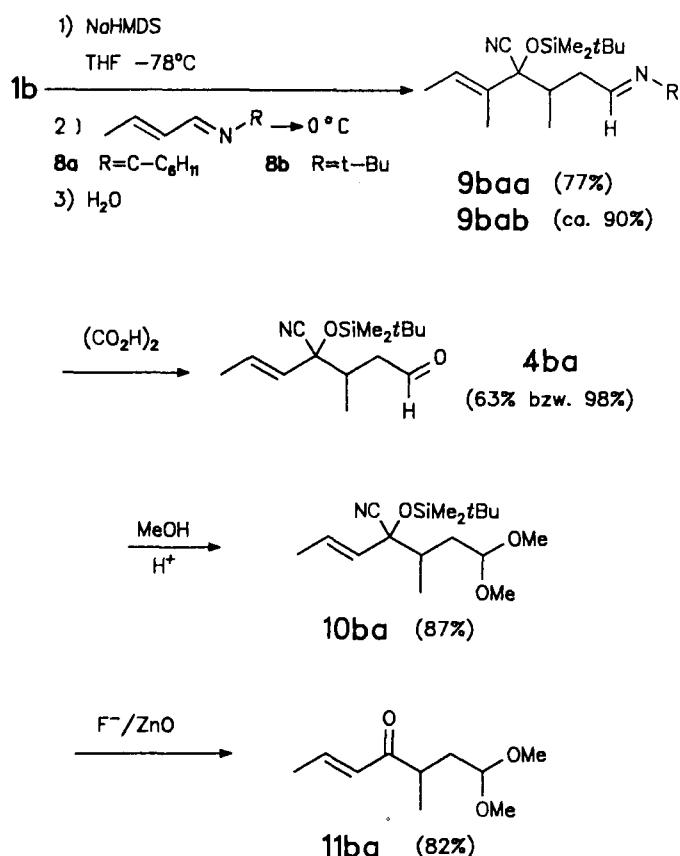
Regioselektive Michael-Additionen an α,β-ungesättigte Aldehyde sind nur in speziellen Fällen zu erzielen<sup>[19–21]</sup>. Ersetzt man hingegen die Carbonyl- durch eine weniger polare (und möglichst sperrige) Iminogruppe, so herrscht nunmehr mit verschiedenen Nucleophilen 1,4-Addition vor<sup>[22]</sup>, wobei sogar hohe chirale Induktionen erzielt werden können<sup>[23]</sup>.

Imine α,β-ungesättigter Aldehyde sind aus diesen und primären Aminen in akzeptablen Ausbeuten darstellbar<sup>[24]</sup>. Darüber hinaus bietet die Horner-Reaktion unter C–C-Verknüpfung eine wichtige Alternative zur Synthese der erforderlichen Imine<sup>[25]</sup>.

Als Modelle setzten wir die Cyclohexyl- und *tert*-Butylimine 8a bzw. 8b mit 1b um. Die Reaktion verlief jedoch selbst in THF uneinheitlich, wenn 1b mit LDA deprotoniert wurde. Erst der Wechsel der Base zu Natrium-hexamethyldisilazanid (NaHMDS) brachte den gewünschten Erfolg.

Die Addukte 9baa und 9bab ließen sich nunmehr glatt isolieren und mit Acetatpuffer oder Oxalsäure<sup>[25b,c;26]</sup> regioselektiv zu dem 1,4/α-Addukt 4ba hydrolysierten. Dieser Aldehyd mit geschützter Ketofunktion lässt sich glatt in ein Keton mit geschützter Aldehydfunktion umwandeln. Dazu wird 4ba mit Methanol zu 10ba acetalisiert. Nach Desilylierung mit Tetrabutylammonium-fluorid und Zinkoxid, um die entstehenden Cyanid-Ionen abzufangen, resultiert das α,β-ungesättigte Keton 11ba mit geschützter Aldehydfunktion.

Im Gegensatz zur nucleophilen Acylierung von α,β-ungesättigten Ketonen mit den aus 1 erzeugten ambidenten Allyl-Anionen<sup>[11]</sup> bleibt diese Reaktion bei Einsatz der α,β-



ungesättigten Aldehyde 2 beim kinetisch kontrollierten 1,2/α-Produkt 3 stehen. Die weitere Umwandlung zu den thermodynamisch stabileren 1,4/α-Addukten 4 oder 1,4/γ-Addukten 6 unterbleibt. Die Addukte 4 entstehen jedoch glatt, wenn an Stelle der α,β-ungesättigten Aldehyde deren Imin (z.B. 8a und 8b) eingesetzt werden. Auch die Addukte 6 sind präparativ zugänglich, wenn die Addukte 3 einer thermischen Oxy-Cope-Umlagerung unterworfen werden. Wie beim Einsatz α,β-ungesättigter Ketone sind auch hier die 1,2/γ-Addukte 5 in Gegenwart von Magnesium-Ionen in hohen Anteilen zu erhalten.

#### Experimenteller Teil

Geräte, Solventien, Reagentien sowie allgemeine Arbeitsvorschriften AAV 1 und 2 vgl. Lit.<sup>[27]</sup> Analyse der Produkte siehe Lit.<sup>[11]</sup>

**2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-ethenyl-3-hydroxy-5-methyl-4-hexennitril (3ab):** Gemäß AAV 1 werden 395 mg (2.00 mmol) 1a mit 2.20 mmol LDA in 5 ml Et<sub>2</sub>O metalliert und mit 176 mg (2.10 mmol) 3,3-Dimethylacrolein (2b) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min bei -78 °C gerührt, bevor nach AAV 2 mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure aufgearbeitet wird. Man erhält 591 mg (105%) eines gelblichen Öls. RC (2 mm, Et<sub>2</sub>O/PE 1:10): 462 mg (82%) 3ab als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): ν = 3490 cm<sup>-1</sup> (OH), 2980–2880 (CH), 1665 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.17, 0.35 (2 s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.97 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.77, 1.84 (2 br. s, 6H, 5-CH<sub>3</sub>, 6-H), 2.50, 2.57 (2 s, 1H, OH), 4.29, 4.35 (2 d, J<sub>3H,4H</sub> = 9.4 Hz, 3-H), 5.10–5.94 (m, 4H, 4-, 1', 2'-H).

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>Si (281.5) Ber. C 64.00 H 9.67 N 4.97  
Gef. C 63.67 H 9.76 N 5.45

(E)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-ethenyl-3-hydroxy-5-phenyl-4-pentennitril (3ac): Nach AAV 1 werden 790 mg (4.00 mmol)

**1a** mit 541 mg (4.10 mmol) Zimtaldehyd (**2c**) umgesetzt. Es wird mit 1.03 g (9.00 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Man erhält 1.42 g (108%) Rohprodukt. RC (4 mm, Et<sub>2</sub>O/PE 1:5): zwei Fraktionen, die außer **3ac** noch **2c** enthalten. Zum Entfernen des Elektrophils werden beide Fraktionen 2 h an der Ölspalte (0.02 Torr) auf 40 °C erwärmt. Da nur die 1. Fraktion mit hochauflösender <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektroskopie und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie untersucht wurde, beziehen sich die angegebenen spektroskopischen Daten nur auf ein Diastereomer. Das Diastereomerenverhältnis beträgt nach Reinigung 53:47. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3500 cm<sup>-1</sup> (OH), 3090, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.21, 0.32 (2 s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.96 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 2.90 (br. s, 1H, OH), 4.32 (br. d,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 6.3 Hz, 1H, 3-H), 5.49 (d,  $J_{2\text{H}_a,1\text{H}}$  = 10.3 Hz, 1H, 2'-H<sub>a</sub>), 5.73 (d,  $J_{2\text{H}_b,1\text{H}}$  = 17.0 Hz, 1H, 2'-H<sub>b</sub>), 5.86 (dd,  $J_{1\text{H},2\text{H}_a}$  = 10.3,  $J_{1\text{H},2\text{H}_b}$  = 17.0 Hz, 1H, 1'-H), 6.22 (dd,  $J_{4\text{H},3\text{H}}$  = 6.3,  $J_{4\text{H},5\text{H}}$  = 16.5 Hz, 1H, 4-H), 6.77 (d,  $J_{5\text{H},4\text{H}}$  = 16.5 Hz, 1H, 5-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.91, -3.13 (2 q, SiMe<sub>2</sub>), 18.2 (s, CMe<sub>3</sub>), 25.6 (q, CMe<sub>3</sub>), 77.8 (d, C-3), 78.1 (s, C-2), 118.0 (s, C-1), 120.0 (t, C-2'), 126.7, 128.1, 128.6 (3 d, Aromaten-C), 123.9, 134.4, 134.7 (3 d, C-1', -4, -5), 136.1 (s, Aromaten-C-i).

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>Si (329.5) Ber. C 69.26 H 8.26 N 4.25  
Gef. C 69.39 H 8.21 N 4.43

**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-[(E)-1-hydroxy-3-phenyl-2-propenyl]-4-methyl-3-pentenitril (**3cc**):** Nach AAV 1 werden 902 mg (4.00 mmol) **1c** mit 541 mg (4.10 mmol) **2c** umgesetzt. Es wird mit 1.03 mg (9.00 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Man erhält 1.50 g (105%) Rohprodukt. Zweimalige Auf trennung durch RC (4 mm, Et<sub>2</sub>O/PE 1:5): 1.03 g (72%) **3cc** als leicht gelbliche viskose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 50:50. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3480 cm<sup>-1</sup> (OH), 3090, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 1665 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.24, 0.24, 0.29, 0.32 (4 s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.95, 0.98 (2 s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.82, 1.84, 1.96, 2.00 (4 d,  $J$  = 1.1 Hz, 6H, 4-CH<sub>3</sub>, 5-H), 4.37 (dd,  $J_{1\text{H},2\text{H}}$  = 6.4,  $J_{1\text{H},\text{OH}}$  = 1.4 Hz, 0.5H, 1'-H), [4.38] (dd,  $J_{1\text{H},2\text{H}}$  = 6.6,  $J_{1\text{H},\text{OH}}$  = 1.4 Hz, 0.5H, 1'-H), 5.18, [5.23] (2 sept.,  $J$  = 1.1 Hz, 1H, 3-H), 6.26 (dd,  $J_{2\text{H}_a,3\text{H}}$  = 16.3,  $J_{2\text{H}_b,1\text{H}}$  = 6.4 Hz, 0.5H, 2'-H), 6.30 (dd,  $J_{2\text{H}_b,3\text{H}}$  = 17.8,  $J_{2\text{H}_a,1\text{H}}$  = 6.6 Hz, 0.5H, 2'-H), 6.80 (t,  $J$  = 16.5 Hz, 1H, 3'-H), 7.26–7.46 (m, 5H, Aromaten-H). Das OH-Signal ist sehr flach und stark verbreitert bei  $\delta$  ca. 2.50–2.90). — <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.92, -3.37, -3.31 (3 q, SiMe<sub>2</sub>), 18.1 (s, CMe<sub>3</sub>), 19.1, 19.2, 27.3 (3 q, 4-CH<sub>3</sub>, C-5), 25.5, 25.6 (2 q, CMe<sub>3</sub>), 74.1, 74.8 (2 s, C-2), 78.3 (d, C-1'), 119.4, 119.8 (2 s, C-1), 121.4, 122.0, 124.2, 124.9, 134.3 (5 d, C-2', C-3', C-3), 126.6, 127.9, 128.5 (3 d, Aromaten-C), 136.3 (s, Aromaten-C-i), 139.8, 140.3 (2 s, C-4).

C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>Si (357.6) Ber. C 70.54 H 8.74 N 3.92  
Gef. C 70.19 H 8.64 N 4.20

**(E)-2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-5-phenyl-2-[(E)-2-(trimethylsilyl)ethenyl]-4-pentenitril (**3dc**):** Gemäß AAV 1 werden 1.08 g (4.00 mmol) **1d** mit 4.40 mmol LDA in 10 ml THF umgesetzt und 2 h bei -78 °C nachgerührt, bevor 1.14 g (4.40 mmol) MgBr<sub>2</sub> · OEt<sub>2</sub> zugegeben und 1 weitere h bei -78 °C gerührt wird. Nach Zugabe von 541 mg (4.10 mmol) **2c** wird das Reaktionsgemisch 30 min bei -78 °C belassen und anschließend mit 1.03 g (9.00 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Man erhält 1.43 g (89%) Rohausbeute. RC (4 mm, Et<sub>2</sub>O/PE 1:10): 1.03 g (64%) **3dc** als leicht gelbliche ölige Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 70:30. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3480 cm<sup>-1</sup> (OH), 3090, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 1650, 1610 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = [0.18], 0.21 (2 s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.24, [0.26], 0.33, [0.36] (4 s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 1.00, [1.09] (2 s, 9H, CMe<sub>3</sub>), [4.38] (dd,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 6.3,  $J_{3\text{H},\text{OH}}$  = 1.5 Hz, 0.3H, 3-H),

4.39 (dd,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 6.7,  $J_{3\text{H},\text{OH}}$  = 1.5 Hz, 0.7H, 3-H), 2 AB-Systeme ( $\{\delta_A$  = [6.02], 6.08,  $\delta_B$  = [6.47], 6.50 (1H, 1'-H, 2'-H),  $J_{AB}$  = [18.9 Hz], 18.8 Hz), [6.25 (dd,  $J_{4\text{H},5\text{H}}$  = 16.4,  $J_{4\text{H},3\text{H}}$  = 6.3 Hz, 0.3H, 4-H)], 6.28 (dd,  $J_{4\text{H},5\text{H}}$  = 16.5,  $J_{4\text{H},3\text{H}}$  = 6.7 Hz, 0.7H, 4-H), [6.79] (d,  $J_{5\text{H},4\text{H}}$  = 16.4 Hz, 0.3H, 5-H), 6.80 (d,  $J_{5\text{H},4\text{H}}$  = 16.5 Hz, 0.7H, 5-H), 7.30–7.46 (m, 5H, Aromaten-H). Die Zuordnung der olefinischen Protonen ist nicht gesichert. — <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.98, -3.10 (2 q, SiMe<sub>2</sub>), -1.77 (q, SiMe<sub>3</sub>), 18.1 (s, CMe<sub>3</sub>), 25.4, [25.5] (q, CMe<sub>3</sub>), 77.8 (d, C-3), 79.2, [79.6] (2 s, C-2), [118.1], 118.4 (2 s, C-1), 124.2, 124.7, 126.5, 127.9, 128.4, 134.5 (6 d, Aromaten-C, C-4, -5), 136.2 (s, Aromaten-C-i), 136.2, [136.5], [140.4], 140.7 (4 d, 1'-H, 2'-H).

C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (401.7) Ber. C 65.78 H 8.78 N 3.49  
Gef. C 65.63 H 8.82 N 3.91

**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-2-(1-propenyl)-4-hexenitril (**3ba**) und 5-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2,6-octadien-4-on (**7ba**):** In Anlehnung an AAV 1 werden 1.06 g (5.00 mmol) **1b** in 15 ml tBuOMe mit LDA deprotoniert und bei -78 °C mit 0.35 g (5.00 mmol) frisch dest. Crotonaldehyd (**2a**) versetzt. Nach 15 min wird auf -20 °C aufgewärmt und nach weiteren 15 min durch mehrfaches Ausschütteln mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (vgl. Lit.<sup>[10]</sup>) aufgearbeitet. Man erhält 1.31 g (93%) Rohprodukt, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus **3ba** und **7ba** (ca. 80:20) besteht. Kugelrohrdestillation (90 °C/5 · 10<sup>-2</sup> Torr) verwandelt das Gemisch in 1.17 g (92%) **7ba**. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1697 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1630 (C=C), 1255, 838 (SiCH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -0.02 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.85 (s, 9H, tBu), 1.63 (ddd,  $J_1$  = 1.50,  $J_2$  = 1.50,  $J_3$  = 6.75 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (dd,  $J_4$  = 1.50,  $J_5$  = 6.75 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.50 (ddq,  $J_1$  = 1.50,  $J_6$  = 1.50,  $J_7$  = 6.75 Hz, 1H, CH), 5.37 (ddq,  $J_6$  = 1.50,  $J_7$  = 6.75,  $J_8$  = 15.0 Hz, 1H, Olefin-H), 5.82 (ddq,  $J_6$  = 1.50,  $J_3$  = 6.75,  $J_8$  = 15.0 Hz, 1H, Olefin-H), 6.45 (dq,  $J_4$  = 1.50 Hz,  $J_9$  = 15.8 Hz, 1H, Olefin-H), 6.95 (dq,  $J_5$  = 6.75,  $J_9$  = 15.8 Hz, 1H, Olefin-H).

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Si (254.4) Ber. C 66.10 H 10.30  
Gef. C 66.35 H 10.48

**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-7-oxo-5-phenyl-2-heptenitril (**6ac**):** 100 mg (0.30 mmol) **3ac** werden mit wenig Hydrochinon in 1.0 ml [D<sub>8</sub>]Toluol auf 140 °C erhitzt, bis **3ac** verbraucht ist (30 min). Kugelrohrdestillation liefert bei 125/5 Torr 65 mg (65%) **6ac** (E/Z = 45:55). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3090 cm<sup>-1</sup>, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1725 (C=O), 1635 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = [0.05], 0.21, 0.24 (3 s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), [0.86], 0.95 (2 s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 2.39–2.79 (m, 4H, 4-, 6-H), 3.25–3.32 (m, 1H, 5-H), 5.31, [5.43] (2 t,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 7.5 Hz, [ $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 8.0 Hz], 1H, 3-H), 7.15–7.48 (m, 5H, Aromaten-H), 9.63, [9.64] (2 t,  $J_{7\text{H},6\text{H}}$  = 1.3 Hz, [ $J_{7\text{H},6\text{H}}$  = 1.5 Hz], 1H, 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = [-5.30], -4.92 (2 q, SiMe<sub>2</sub>), 17.9, [18.0] (2 s, CMe<sub>3</sub>), [25.2], 25.3 (2 q, CMe<sub>3</sub>), 31.9, [34.5] (2 t, C-4), 38.8, [39.5] (2 d, C-5), 49.3, 49.4 (2 t, C-6), [114.8], 116.3 (2 s, C-1), 124.9 (s, C-2), 124.5, 126.1, 127.1, 127.3, 128.9 (6 d, Aromaten-C, C-3), 141.9, 142.2 (2 s, Aromaten-C-i), 200.2 (d, C-7).

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>Si (329.5) Ber. C 69.26 H 8.26 N 4.25  
Gef. C 69.40 H 8.20 N 3.86

**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-4,4-dimethyl-7-oxo-5-phenyl-2-heptenitril (**6cc**):** 100 mg (0.28 mmol) **3cc** werden mit wenig Hydrochinon in 1.0 ml [D<sub>8</sub>]Toluol bis zu dessen Verschwinden auf 140 °C erhitzt (210 min). RC (2 mm, Et<sub>2</sub>O/PE 1:1): 67 mg (67%) **6cc** (E/Z = 34:66). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3090 cm<sup>-1</sup>, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1720 (C=O), 1630 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = [0.20], [0.21], 0.33 (3 s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), [0.95], 0.98 (2 s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.11, [1.19] (2 s, 6H, 4-CH<sub>3</sub>), [2.75–2.82], 2.91–2.99 (2 m, 2H, 6-H), [3.25], 3.40 (2 dd,

$[J_{5\text{H},6\text{H}_a} = 11.3, J_{5\text{H},6\text{H}_b} = 4.0 \text{ Hz}], J_{5\text{H},6\text{H}_a} = 11.3, J_{5\text{H},6\text{H}_b} = 4.0 \text{ Hz}$ , 1H, 5-H), [5.64], 5.21 (2 s, 1H, 3-H), 7.16–7.40 (m, 5H, Aromaten-H), 9.53, [9.55] (2 dd,  $J_{7\text{H},6\text{H}_a} = 2.8, J_{7\text{H},6\text{H}_b} = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $[J_{7\text{H},6\text{H}_a} = 2.8, J_{7\text{H},6\text{H}_b} = 1.2 \text{ Hz}]$ , 1H, 7-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = [-4.86], -4.32$  (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 25.6 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 25.0, 25.4, [26.9], [27.4] (4 q, 4-CH<sub>3</sub>), [37.9], 40.0 (2 s, C-4), 45.0 (t, C-6), 48.8, [50.0] (2 d, C-5), [115.9], 117.0 (2 s, C-1), 127.3 (s, C-2), 127.2, 128.2, 129.5 (3 d, Aromaten-C), 132.5, [135.6] (2 d, C-3), [139.3], 139.6 (2 s, Aromaten-C-i), [200.9], 201.1 (2 d, C-7).

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$  (357.5) Ber. C 70.54 H 8.74 N 3.92  
Gef. C 70.28 H 8.97 N 4.19

**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-7-oxo-5-phenyl-4-(trimethylsilyl)-2-heptenonitril (6dc):** 400 mg (1.00 mmol) **3dc** werden mit wenig Hydrochinon in 1.5 ml [ $D_8$ ]Toluol auf 140°C bis zum vollen Umsatz erhitzt (210 min). RC des Rohprodukts (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5): neben 55 mg (20%) **1d** noch 260 mg (65%) **6dc** ( $E/Z = 34:66$ , nur ein Diastereomeres) mit Schmp. 45–46°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3090 \text{ cm}^{-1}$ , 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 2205 (CN), 1720 (C=O), 1620 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = [-0.19], -0.18$  (2 s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), [0.25], 0.25, [0.26], 0.31 (4 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), [0.98], 0.99 (2 s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), [2.27], 2.62 (2 dd,  $[J_{4\text{H},3\text{H}} = 6.4, J_{4\text{H},5\text{H}} = 5.3 \text{ Hz}], J_{4\text{H},3\text{H}} = 6.1, J_{4\text{H},5\text{H}} = 4.9 \text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 2.74–2.81 (m, 2H, 6-H), 3.36–3.42 (m, 1H, 5-H), 5.47, [5.56] (2 d,  $J_{3\text{H},4\text{H}} = 6.1 \text{ Hz}, [J_{3\text{H},4\text{H}} = 6.4 \text{ Hz}]$ , 1H, 3-H), 7.17–7.34 (m, 5H, Aromaten-H), 9.56, [9.58] (2 t,  $J_{7\text{H},6\text{H}} = 2.1 \text{ Hz}, [J_{7\text{H},6\text{H}} = 2.0 \text{ Hz}]$ , 1H, 7-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (650 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.62$  (q,  $\text{SiMe}_2$ ), –2.19 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 18.0 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 25.4 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 35.0, [36.6] (2 d, C-4), 41.0, [41.2] (2 d, C-5), 50.4, [50.9] (2 t, C-6), [115.5], 16.9 (2 s, C-1), 122.9 (s, C-2), 127.2, 127.8, 128.1, 128.8 (4 d, Aromaten-C, C-3), [142.9], 143.0 (2 s, Aromaten-C-i), 291.1, [202.2] (2 d, C-7).

$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{Si}_2$  (401.7) Ber. C 65.78 H 8.78 N 3.49  
Gef. C 65.52 H 8.85 N 3.62

**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-[cyclohexylimino)methyl]-3-methyl-2-(1-propenyl)-3-pentenonitril (9baa) und Hydrolyse zu 2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-methyl-5-oxo-2-(1-propenyl)pentan-nitril (4ba):** 385 mg (2.20 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaBTSA) werden in 5 ml THF bei –78°C vorgelegt, und mit 424 mg (2.00 mmol) **1b** in weiteren 5 ml THF wird in 30 min die gelbe Lösung des Nucleophils **1b-Na** erzeugt. Bei Zugabe von 303 mg (2.00 mmol) *N*-Cyclohexylcrotonaldimin<sup>[24]</sup> (**8a**) in 5 ml THF hellt sich die Lösung bei –78°C in einer stark exothermen Reaktion leicht auf. Nach 1 h bei –78°C wird bei 0°C noch 30 min gerührt, bevor mit ges. Ammonchloridlösung aufgearbeitet wird. Ausschütteln bis pH 8 mit ges. NaCl-Lösung nach Pentanzusatz (10 ml), Trocknen der organischen Phase ( $\text{MgSO}_4$ ) und Entfernen (bis 1 Torr) aller flüchtigen Bestandteile ergibt 680 mg (94%) gelbes Öl. Nach Kugelrohrdestillation bei 150°C/10<sup>–2</sup> Torr verbleiben 557 mg (77%) **9baa** als farbloses Öl, das sich bei Luftkontakt rötlich verfärbt und sofort weiter verarbeitet wird. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3035 \text{ cm}^{-1}$  (=CH), 1669 (C=N), 1628 (C=C), 1260, 842 (SiCH<sub>3</sub>). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.20$  (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.32 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 1.00 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.00–3.25 (m, 17H), 1.87 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.38 (m, 1H, Olefin-H), 6.06 (m, 1H, Olefin-H), 7.60 (m, 1H, Aldimin-H).

557 mg (1.54 mmol) **9baa** werden in 2 ml THF 30 min bei Raumtemp. mit Pufferlösung (pH 4–5) aus 2.50 ml Essigsäure und 1.08 g Natriumacetat in 2.50 ml H<sub>2</sub>O gerührt. Dabei tritt sofortige Rotfärbung auf. Schütteln mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Ausethern ergibt 320 mg (75%) eines roten Öls. Nach Kugelrohrdestillation bei 65°C/10<sup>–2</sup> Torr verbleiben 200 mg **4ba** als farbloses Öl, das sich an der Luft rasch verfärbt. Es wird als Dimethylacetal **10ba** charakterisiert. – **4ba:** IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$  (=CH), 1723 (C=O),

1622 (C=C), 1259, 843 (SiCH<sub>3</sub>). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.15$  (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.25 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.33 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.10 (m, 3H), 1.82 (dd,  $J_1 = 1.6, J_2 = 6.5 \text{ Hz}$ ; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.50 (mc, 3H), 5.33 (dq,  $J_1 = 1.6, J_3 = 15 \text{ Hz}$ ; 1H, Olefin-H), 6.10 (dq,  $J_2 = 6.5, J_3 = 15 \text{ Hz}$ ; 1H, Olefin-H), 9.72 (m, 1H, CHO).

**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-5-dimethoxy-3-methyl-2-(1-propenyl)pentan-nitril (10ba):** 1.16 g (4.00 mmol) destilliertes **4ba** (Sdp. 65°C/10<sup>–2</sup> Torr) werden mit 2.20 g Dowex W 50 in 5 ml Methanol und 2 g Molekularsieb (3 Å) gerührt, wobei sich die orangefarbene Lösung nach 1 h entfärbt. Nach 12 h wird 1 ml methanolische KOH zugesetzt, der Katalysator abfiltriert, mit Pentan gut gewaschen und die organische Phase im Rotationsverdampfer zu 1.26 g (96%) gelbem Öl (**10ba**) eingeengt. Nach Filtrieren mit Pentan über eine 2-cm-Kieselgelschicht und Kugelrohrdestillation (80°C/10<sup>–2</sup> Torr) werden 1.14 g (87%) **10ba** als farbloses Öl isoliert. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1632 \text{ cm}^{-1}$  (C=C), 1263, 842 (SiCH<sub>3</sub>). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 1:1-Diastereomerengemisch):  $\delta = 0.08, 0.09$  (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.18, 0.19 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.86 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.00, 1.07 (d,  $J_1 = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37, 1.89, 2.20 (3 mc, 3H, 3CH), 1.78 (dd,  $J_2 = 1.5, J_3 = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 3.26, 3.27 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.31, 3.32 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.44, 4.47 (t,  $J_4 = 4.5 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 5.32 (dq,  $J_2 = 1.5, J_3 = 15.5 \text{ Hz}$ , 1H, Olefin-H), 6.05 (dq,  $J = 15.5 \text{ Hz}$ , 1H, Olefin-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 1:1-Diastereomerengemisch):  $\delta = -4.03, -3.99$  (2 q, SiMe), –2.97 (Doppelsignal, q, SiMe), 14.25, 14.65 (2 q, 3-CH<sub>3</sub>), 17.36 (Doppelsignal, q, C-3'), 18.17 (Doppelsignal, s, CMe<sub>3</sub>), 25.58 (Doppelsignal, q, CMe<sub>3</sub>), 33.37, 33.88 (t, C-4), 40.39, 30.50 (d, C-3), 51.36, 51.87, 53.33, 53.48 (q, OCH<sub>3</sub>), 77.80, 77.84 (s, C-2), 102.82, 102.94 (d, C-5), 119.35, 119.45 (s, C-1), 129.72 (Doppelsignal, d, C-1'), 129.94, 130.10 (d, C-2').

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{Si}$  (327.7) Ber. C 62.30 H 10.23 N 4.27  
Gef. C 62.36 H 10.34 N 4.15

**7,7-Dimethoxy-5-methyl-2-hepten-4-on (11ba):** 300 mg (0.92 mmol) **10ba** werden mit 170 mg (1.00 mmol) BTAF und 120 mg (1.50 mmol) Zinkoxid bei 25°C in 2 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt. Die gelbliche Mischung wird nach 2 h durch Zugabe ges. NaCl-Lösung aufgearbeitet, die wäßrige Phase zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen. Nach Trocknen ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und Einengen im Rotationsverdampfer verbleiben 182 mg (98%) **11ba** als gelbes Öl, das bei 40°C/10<sup>–2</sup> Torr kugelrohrdestilliert wird: 153 mg (82%) **11ba** als farbloses Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ , 1688 (C=O), 1628 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  (d,  $J_1 = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45–2.42 (2 m, 2H, 2CH), 1.99 (dd,  $J_2 = 1.6, J_3 = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (tq,  $J_1 = 6.5, J_4 = 6.5 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 3.36 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.38 (t,  $J_5 = 6.0 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 6.10 (dq,  $J_2 = 1.6, J_6 = 16.0 \text{ Hz}$ , 1H, Olefin-H), 6.86 (dq,  $J_3 = 6.5, J_6 = 16.0 \text{ Hz}$ , 1H, Olefin-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (186.2) Ber. C 64.49 H 9.74 Gef. C 64.29 H 9.61

**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-[tert-butylimino)methyl]-3-methyl-2-(1-propenyl)-3-pentenonitril (9bab) und 4ba:** Bei –78°C werden 1.93 g (11.0 mmol) NaBTSA in 30 ml THF vorgelegt. Nach Zugabe von 1.26 g (10.0 mmol) *N*-tert-Butylcrotonaldimin<sup>[28]</sup> (**8b**) in 10 ml THF werden 2.12 g (10.0 mmol) 2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-butennitril (**1b**) langsam unter Gelbfärbung zugetropft. Nach 30 min bei –78°C wird die Reaktionslösung auf –20°C erwärmt und 90 min später mit 1 ml gesättigter NaCl-Lösung unter Farbaufhellung bei –10°C aufgearbeitet. Nach Pentanzugabe (10 ml), Ausschütteln bis pH 8 mit NaCl-Lösung und Trocknen der organischen Phase mit  $\text{MgSO}_4$  werden zunächst im Rotationsverdampfer, später bei 25°C/10<sup>–2</sup> Torr, das Lösungsmittel und Diisopropylamin entfernt und 2.69–3.36 g (80–99%) **9bab** als gelborangefärbenes luftempfindliches Öl erhalten. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1660$

$\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1255, 838 ( $\text{SiCH}_3$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 0.20$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.30 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.97 (s, 9H,  $\text{SiCMe}_3$ ), 1.24 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ), 1.42–2.92 (m, 6H), 1.84 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.37 (m, 1H, Olefin-H), 6.13 (m, 1H, Olefin-H), 7.57 (m, 1H, Aldimin-H).

1.69 g (5.00 mmol) **9bab** in 10 ml THF werden 12 h mit 5 ml ges. Oxalsäurelösung gerührt. Nach Verdünnen mit 10 ml Pentan wird die violette wäßrige Phase abgetrennt (pH 1) und die organische Phase wie oben zu 1.38 g **4ba** (99%, rotes Öl) aufgearbeitet. Die spektroskopischen Daten stimmen mit dem oben beschriebenen Produkt überein.

- [<sup>11</sup>] XXI. Mitteilung: S. Hünig, M. Schäfer, W. Schweißberg, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 191–204, voranstehend.
- [<sup>12</sup>] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1987**.
- [<sup>13</sup>] W. Schweißberg, Dissertation, Universität Würzburg, **1983**.
- [<sup>14</sup>] K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig, G. Wehner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2045–2061.
- [<sup>15</sup>] S. Hünig, G. Wehner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2062–2067.
- [<sup>16</sup>] S. Hünig, G. Wehner, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 324–332.
- [<sup>17</sup>] M. Öller, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 959–967.
- [<sup>18</sup>] K. Fischer, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3344–3362.
- [<sup>19</sup>] K. Fischer, S. Hünig, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 564–569.
- [<sup>20</sup>] S. Hünig, C. Marschner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1329–1339.
- [<sup>21</sup>] S. Hünig, C. Marschner, K. Peters, H. G. v. Schnerring, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2131–2138.
- [<sup>22</sup>] S. Hünig, C. Marschner, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 107–114.
- [<sup>23</sup>] L. Wartski, M. El Bouz, J. Seyden-Penne, W. Dumont, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1543–1546.
- [<sup>24</sup>] A. Citterio, F. Minisci, E. Vismara, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 81–88.
- [<sup>25</sup>] J. Mulzer, G. Büntrupp, G. Hartz, U. Blaschek, G. Böhrer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3701–3724.
- [<sup>26</sup>] G. V. Krystal, V. V. Kulyanek, V. F. Kucherov, L. A. Yanovskaya, *Synthesis* **1979**, 107–109.
- [<sup>27</sup>] R. Wehrli, D. Bellus, H. J. Hansen, H. Schmid, *Chimia* **1976**, *30*, 416–423.
- [<sup>18</sup>] P. A. Wender, S. Mc. N. Sieburth, J. J. Petraitis, S. K. Singh, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3967–3975; K. Tangaraj, P. C. Sriivasan, S. Swammanathan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4983–4984; R. C. Gadwood, R. M. Lett, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2268–2275; N. Bluthe, M. Malcria, J. Gore, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4263–4266.
- [<sup>19</sup>] D. Morgans, Jr., G. B. Feigelson, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1131–1137.
- [<sup>20</sup>] [<sup>20a</sup>] C. Chuit, J. P. Foulon, J. F. Normant, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2305–2310. — [<sup>20b</sup>] C. Chuit, J. P. Foulon, J. F. Normant, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1385–1189. — [<sup>20c</sup>] M. Bourgoin-Commergon, J. P. Foulon, J. F. Normant, *Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 321–326.
- [<sup>21</sup>] D. L. J. Clive, V. Farina, P. L. Beaulieu, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2572–2582.
- [<sup>22</sup>] W. Nagata, M. Yoshioka, T. Okamura, M. Murakami, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2355–2365; B. Mauzé, L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1078–1082; H. Gillman, J. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2514–2515; M. Komatsu, S. Yamamoto, Y. Oshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3769–3772; D. S. Grierson, M. Harris, H. P. Husson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1064–1082; F. Guibe, D. S. Grierson, H. P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5055–5059.
- [<sup>23</sup>] [<sup>23a</sup>] S. Hashimoto, S. Yamada, K. Koga, *Chem. Pharm. Bull.* **1979**, *27*, 771–782. — [<sup>23b</sup>] H. Kogen, K. Tomioka, S. Hashimoto, K. Koga, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3951–3956.
- [<sup>24</sup>] G. R. Kieczykowski, R. H. Schlessinger, R. B. Sulsky, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *16*, 597–600.
- [<sup>25</sup>] G. Wittig, H. D. Frommelt, P. Suchanek, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 978–979; W. Nagata, Y. Hayase, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 460–466; N. A. Portnoy, G. J. Morrow, M. S. Chattha, J. C. Williams, Jr., A. M. Aguiar, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1401–1404; M. S. Chattha, A. M. Aguiar, *ibid.* **1971**, 1419–1420; E. J. Corey, D. Enders, M. G. Bock, *ibid.* **1976**, 7–10.
- [<sup>26</sup>] Y. Ito, H. Kato, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 741–743.
- [<sup>27</sup>] XX. Mitteilung: S. Hünig, M. Schäfer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 177–189, voranstehend.
- [<sup>28</sup>] R. R. Childs, B. D. Dickie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *24*, 1268–1269.

[243/92]